

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-023354

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
 C08F 20/06
 C08F222/06
 C08F222/40
 C08F232/00
 C08K 5/00
 C08L101/00
 C09K 3/00
 G03F 7/038
 G03F 7/039
 H01L 21/027
 // C07C381/14

(21)Application number : 2000-213021

(22)Date of filing : 13.07.2000

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

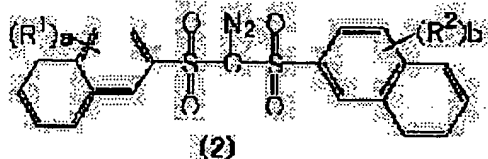
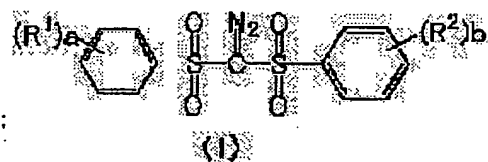
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
 TAKAHASHI TOSHIKI
 WATANABE ATSUSHI
 OSAWA YOICHI

(54) RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material sensitive to ArF excimer laser light, excellent in sensitivity and resolution, advantageous even to etching because film thickness can be increased and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.

SOLUTION: In the resist material containing a base resin, an acid generating agent and a solvent, the acid generating agent contains a compound of formula (1) and/or a compound of formula (2). In the formulae, R¹ and R² are the same or different and are each F or a 1-10C fluorinated alkyl; (a) is an integer of 0-5; (b) is an integer of 0-5; and a+b=1-10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-23354

(P2002-23354A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラト (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
	5 0 1		5 0 1 4 H 0 0 6
C 0 8 F 20/06		C 0 8 F 20/06	4 J 0 0 2
222/06		222/06	4 J 1 0 0
222/40		222/40	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-213021(P2000-213021)

(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 島山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 高橋 俊明

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

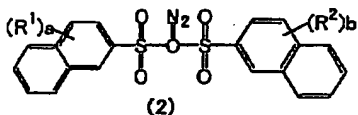
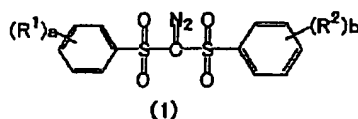
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式

(1) 及び/又は (2) で示される化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(式中、R¹、R²は同一又は異種のフッ素原子又は炭素数1～10のフッ素化されたアルキル基であり、0 ≤ a ≤ 5、0 ≤ b ≤ 5の整数であり、1 ≤ a + b ≤ 10の範囲の整数である。)

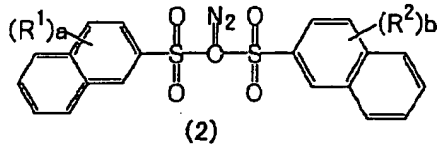
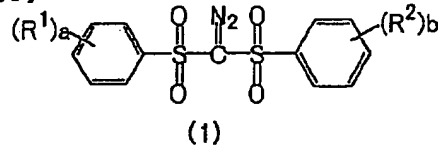
【効果】 本発明のレジスト材料は、A r Fエキシマレーザ光に感応し、感度、解像性に優れ、また厚膜化が

可能なためエッチングにも有利であるために、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式(1)及び/又は(2)で示される化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化1】



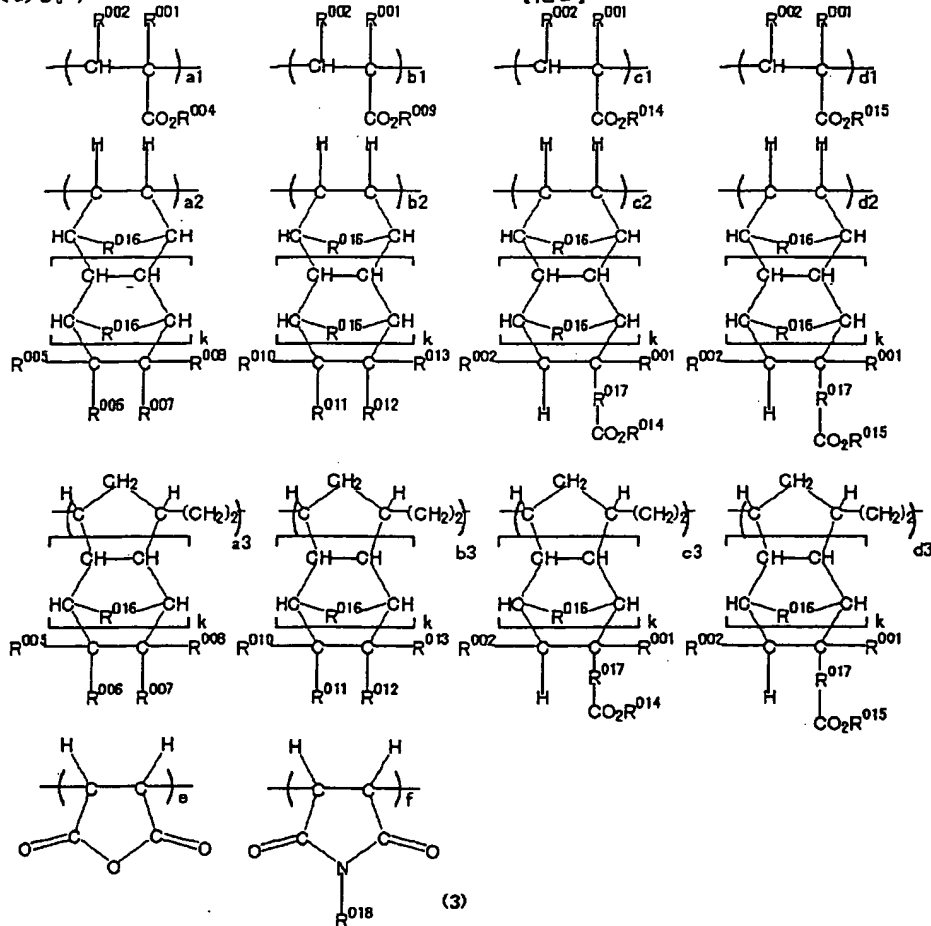
(式中、R¹、R²は同一又は異種のフッ素原子又は炭素数1～10のフッ素化されたアルキル基であり、0 ≤ a ≤ 5、0 ≤ b ≤ 5の整数であり、1 ≤ a + b ≤ 10の範囲の整数である。)

【請求項2】 ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子構造体であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【請求項3】 ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、メタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 ベース樹脂が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【化2】



(式中、R⁰⁰¹は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁰⁰³を示す。R⁰⁰²は水素原子、メチル基又はCO₂R⁰⁰³

を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^{017} は単結合又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基、エステル、カーボネート、エーテルなどのヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 R^{018} は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 k は0又は1である。 $a1, a2, a3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, d1, d2, d3, e, f$ は0以上1未満の数であり、 $a1+a2+a3+b1+b2+b3+c1+c2+c3+d1+d2+d3+e+f=1$ を満足する。)

【請求項5】 請求項2, 3又は4記載のベース樹脂、一般式(1)及び/又は(2)で示される酸発生剤、及び溶剤を含有し、請求項2, 3又は4記載のベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものである化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を添加してなることを特徴とする請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 請求項2, 3又は4記載のベース樹脂、一般式(1)及び/又は(2)で示される酸発生剤、及び溶剤と架橋剤を含有し、請求項2, 3又は4記載のベース樹脂が現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるものである化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項8】 更に塩基性化合物を添加してなることを特徴とする請求項7記載の化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1)酸発生剤として特定のジアゾニウム化合物を含有し、特に波長200nm以下、特にArFエキシマレーザ、F₂エキシマレーザ、EUVに高感度を示すレジスト材料、及び(2)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。中でもArFエキシマレーザ光を光源としたフォトリソグラフィは、0.2μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】ArFエキシマレーザ光を光源としたフォトリソグラフィでは、精密かつ高価な光学系材料の劣化を防ぐために、少ない露光量で十分な解像性を発揮できる、感度の高いレジスト材料が求められている。高感度レジスト材料を実現する方策としては、各組成物として波長193nmにおいて高透明なものを選択するのが最も一般的である。例えばベース樹脂については、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン-無水マレイン酸交互重合体、ポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体等が提案されており、樹脂単体の透明性を上げるといふ点ではある程度の成果を得ている。一方、酸脱離置換基として、KrF用の材料においてはアセタール系の置換基が提案され、オニウム塩あるいはジアゾメタン系の酸発生剤と組み合わせることによって高解像化が可能になった。しかしながら、ArF用のポリマーは、吸収の問題でフェノール系のポリマーが使えず、カルボン酸によって溶解コントラストを得る方法が主流になったが、カルボン酸はフェノールに比べて強い酸性を示し、アセタール置換のカルボン酸は、カルボン酸の酸強度によって脱離反応が進行し、保存安定性が極端に悪くなった。このため、酸不安定基としては、三級炭素エステル系が検討され、 α -ブチルエステルやメチルアダマンタンエステルが提案されたが、これらの三級炭素エステル系はアセタールに比べて脱離反応が劣るため、オニウム塩を酸発生剤として用いた場合、トリフルオロメタ

ンスルホン酸などの超強酸を用いなければ十分な溶解コントラストを得ることができず、添加できる酸発生剤が限られていた。

【0004】また、レジスト性能としては高解像度化やフォーカス・露光量の十分なマージンを得ることはもちろんであるが、定在波の発生による凹凸の低減や、ラインエッジラフネスの低減も必要な性能である。定在波の発生による凹凸の低減や、ラインエッジラフネスの低減に対しては、オニウム塩系酸発生剤よりもジアゾメタン系酸発生剤の方が優れ、溶解コントラストはアニオンの種類が豊富なオニウム塩が有利とされており、このため複数のオニウム塩やジアゾメタン系の酸発生剤のブレンドによって性能を向上させてきた。なお、A r F用の酸発生剤としてジアゾメタン系の酸発生剤を検討した例が S P I E V o l . 3 6 7 8 p 5 1 0 に報告されている。この場合、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホン) ジアゾメタンを用いているが、十分な解像度を得ることはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1) A r Fエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光に対して高感度であり、かつ高透明、高解像でラインエッジラフネスの小さい特性を与える酸発生剤を配合したレジスト材料、(2) 該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

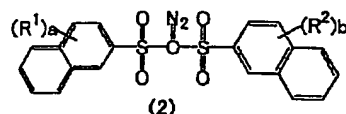
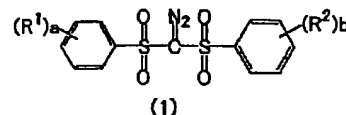
【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)又は(2)で示されるジアゾメタン化合物がA r Fエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光に対して高感度、高透明であり、このものを配合したレジスト材料が高解像性でラインエッジラフネスの小さい特性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】即ち、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

【1】ベース樹脂、酸発生剤及び溶剤を含有してなるレジスト材料において、酸発生剤が下記一般式(1)及び／又は(2)で示される化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化3】



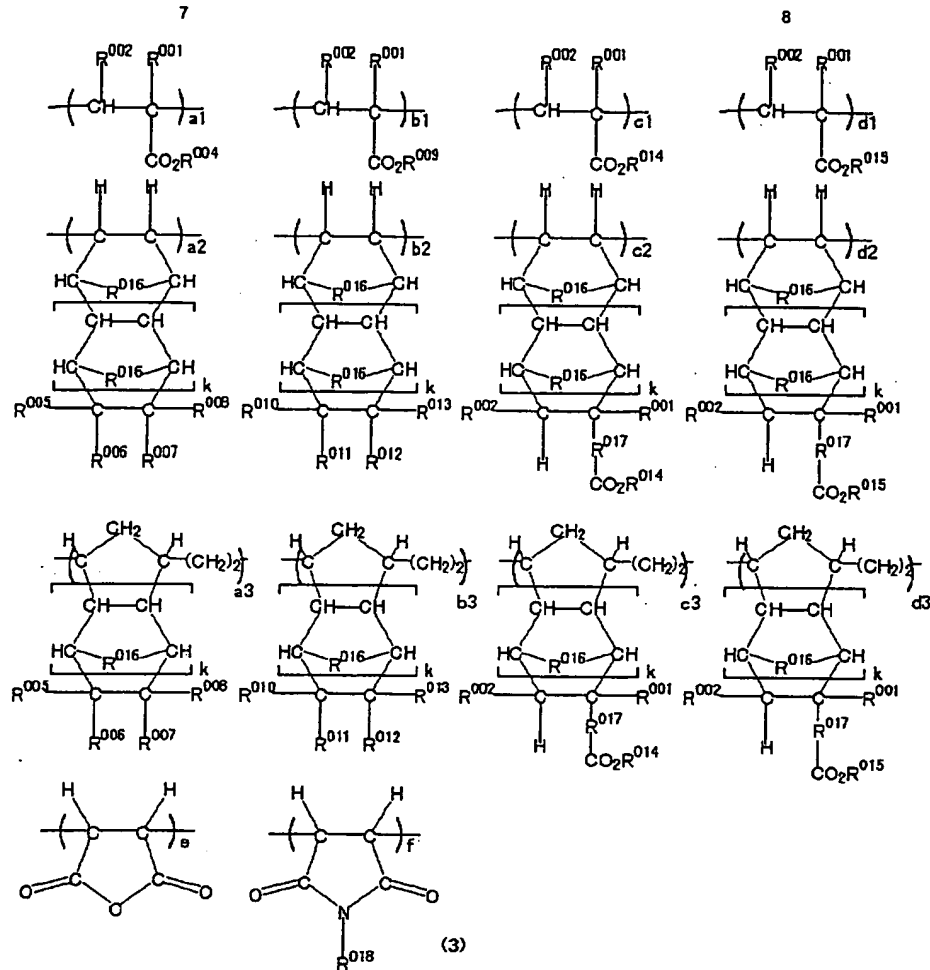
(式中、R¹、R²は同一又は異種のフッ素原子又は炭素数1～10のフッ素化されたアルキル基であり、0 ≤ a ≤ 5、0 ≤ b ≤ 5の整数であり、1 ≤ a + b ≤ 10の範囲の整数である。)

【2】ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子構造体であることを特徴とする【1】記載のレジスト材料。

【3】ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、メタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする【1】又は【2】記載のレジスト材料。

【4】ベース樹脂が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物であることを特徴とする【1】記載のレジスト材料。

【化4】



(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数 1～15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1～15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1～15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数 3～15 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも 1 個は炭素数 2～15 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1～15 の $-CO_2-$ 部分構造を含有する

2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数 7～15 の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。 R^{016} はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^{017} は単結合又は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基、エステル、カーボネート、エーテルなどのヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 R^{018} は水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。 k は 0 又は 1 である。 a_1 、 a_2 、 a_3 、 b_1 、 b_2 、 b_3 、 c_1 、 c_2 、 c_3 、 d_1 、 d_2 、 d_3 、 e 、 f は 0 以上 1 未満の数であり、 $a_1 + a_2 + a_3 + b_1 + b_2 + b_3 + c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3 + e + f = 1$ を満足する。)

[5] [2]、[3] 又は [4] 記載のベース樹脂、一般式 (1) 及び/又は (2) で示される酸発生剤、及び溶剤を含有し、[2]、[3] 又は [4] 記載のベース樹脂が現像液に不溶あるいは難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものである化学増幅ポジ型レジスト材料。

[6] 更に塩基性化合物を添加してなることを特徴とす

る【5】記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【7】【2】，【3】又は【4】記載のベース樹脂、一般式（1）及び／又は（2）で示される酸発生剤、及び溶剤と架橋剤を含有し、【2】，【3】又は【4】記載のベース樹脂が現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるものである化学増幅ネガ型レジスト材料。

【8】更に塩基性化合物を添加してなることを特徴とする【7】記載の化学増幅ネガ型レジスト材料。

【9】【1】乃至【8】のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0008】上記一般式（1）あるいは（2）で示されるスルホニウム塩は、ArFエキシマレーザー光に対する感度が非常に高く、少ない配合量で十分な量の酸発生が可能である。従って、このものを配合したレジスト材料は高感度かつ高透明性であり、露光－現像で得られるパターンは矩形性が高い上、薄膜化の必要が無いためエッチングに対しても有利である。またラインエッジラフネスや、定在波発生による側壁の凹凸低減にも効果がある。

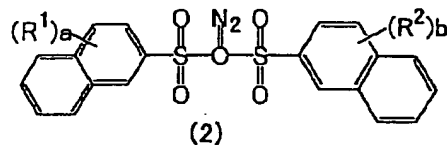
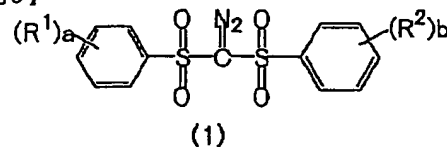
【0009】上記一般式（1）、（2）で示されるジアゾメタン化合物は、アリアル基がフッ素原子あるいはフッ素化されたアルキル基によって置換されており、これによって発生する酸強度が向上し、三級炭素エステルの酸脱離基の反応性が向上し、コントラストが向上することによって解像度や、フォーカス・露光マージンが拡大し、感度も向上する。また、フッ素の導入によって透明

性が向上し、高透明で矩形性の高いレジストパターンを得ることができる。

【0010】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明のレジスト材料は、下記一般式（1）あるいは（2）で示されるジアゾメタン系酸発生剤を含有するものである。

【0011】

【化5】



（式中、R¹、R²は同一又は異種のフッ素原子又は炭素数1～10のフッ素化されたアルキル基であり、具体的にはトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-ブチル基等が挙げられる。0 ≤ a ≤ 5、0 ≤ b ≤ 5の整数であり、1 ≤ a + b ≤ 10の範囲の整数である。）

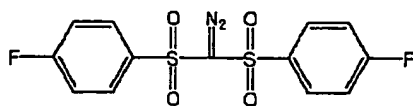
【0012】本発明のレジスト材料に配合する上記一般式（1）及び（2）で示されるジアゾメタン系酸発生剤の具体例を以下（4）-1～（4）-7に示す。

【0013】

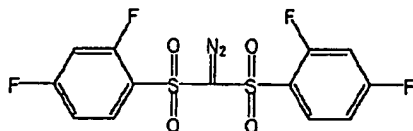
【化6】

11

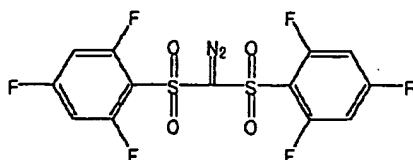
12



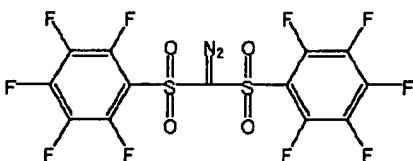
(4)-1



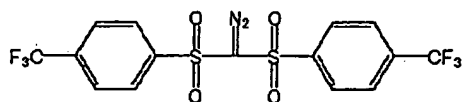
(4)-2



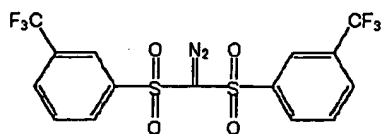
(4)-3



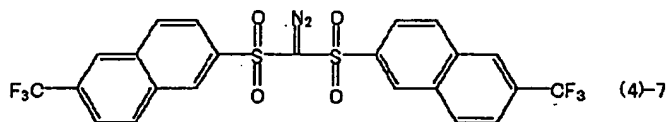
(4)-4



(4)-5



(4)-6



(4)-7

【0014】一般式(1)あるいは(2)のジアゾメタン系酸発生剤の配合量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.01~15部、特に0.1~8部である。配合量が少なすぎると低感度となり、多すぎると透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0015】本発明において、ベース樹脂としては、脂環式構造を含む高分子構造体であることが好ましく、特にポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体とポリアクリル酸

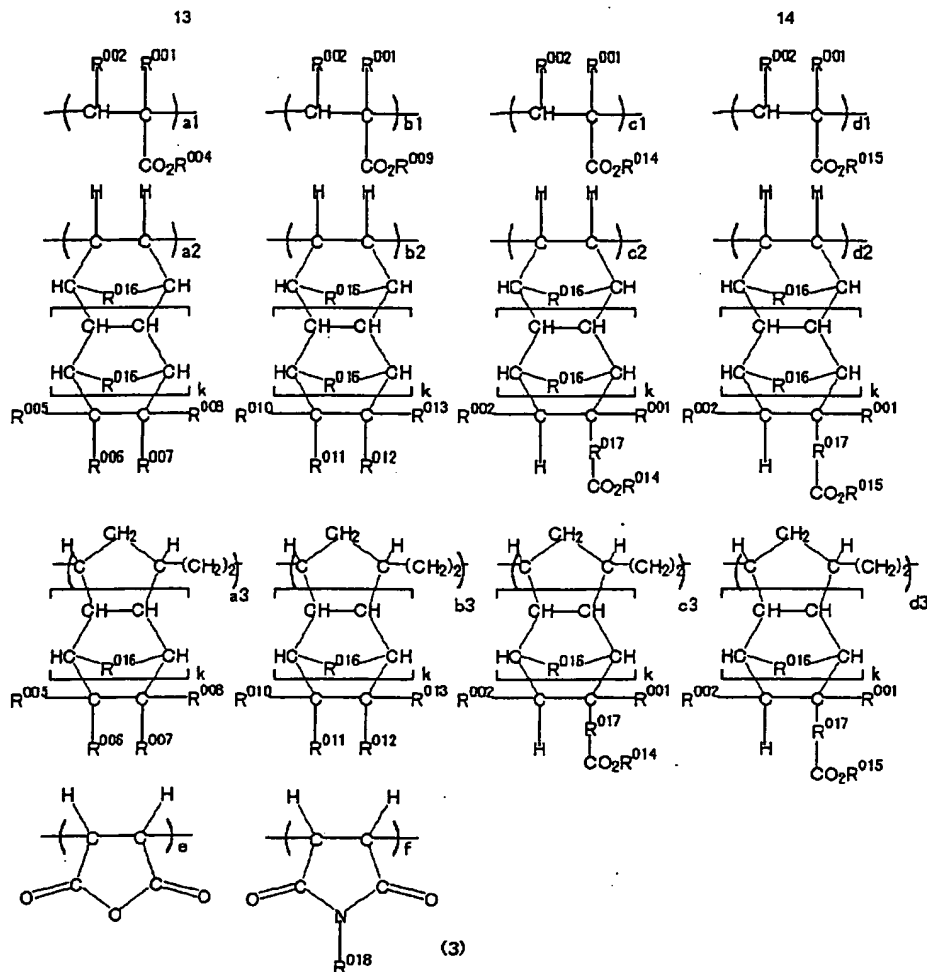
又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドセン誘導体-マレイミド交互重合体とポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、メタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることが好ましい。

40

【0016】特に、ベース樹脂として下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000、好ましくは5,000~100,000の高分子化合物を含有することが好ましい。

【0017】

【化7】



【0018】ここで、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基（好ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基（好ましくは

直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基（好ましくは直

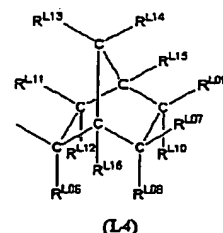
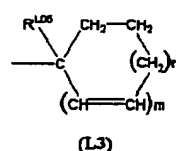
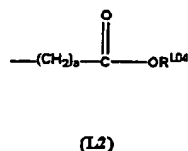
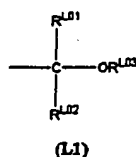
鎖状又は分岐状のアルキレン基)を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁰⁰³で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。R⁰⁰³は炭素数3~15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。R⁰¹⁰~R⁰¹³の少なくとも1個は炭素数2~15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数2~15の-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁰⁰³で例示したものと同様のものが例示できる。R⁰¹⁰~R⁰¹³は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR⁰¹⁰~R⁰¹³の少なくとも1個は炭素数1~15の-CO₂-部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15の-CO₂-部分構

造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等の他、上記-CO₂-部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的にはR⁰⁰³で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。R⁰¹⁴は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキレン基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。R⁰¹⁵は酸不安定基を示す。R⁰¹⁶はメチレン基又は酸素原子を示す。R⁰¹⁷は単結合又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基、エステル、カーボネート、エーテルなどのヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。R⁰¹⁸は水素原子又は炭素数1~10のアルキレン基を示す。kは0又は1である。a1、a2、a3、b1、b2、b3、c1、c2、c3、d1、d2、d3、e、fは0以上1未満の数であり、a1+a2+a3+b1+b2+b3+c1+c2+c3+d1+d2+d3+e+f=1を満足する。

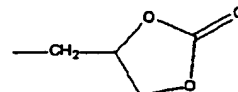
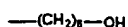
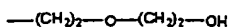
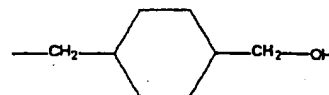
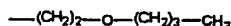
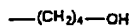
【0019】R⁰¹⁵の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(L1)~(L5)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキレン基等を挙げることができる。

【0020】

【化8】



【0021】式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{L03} は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有しても



【0023】 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0024】 R^{L04} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサ-

【0025】 R^{L05} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。 m は0又は1、 n は0、1、2、

よい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0022】

【化9】

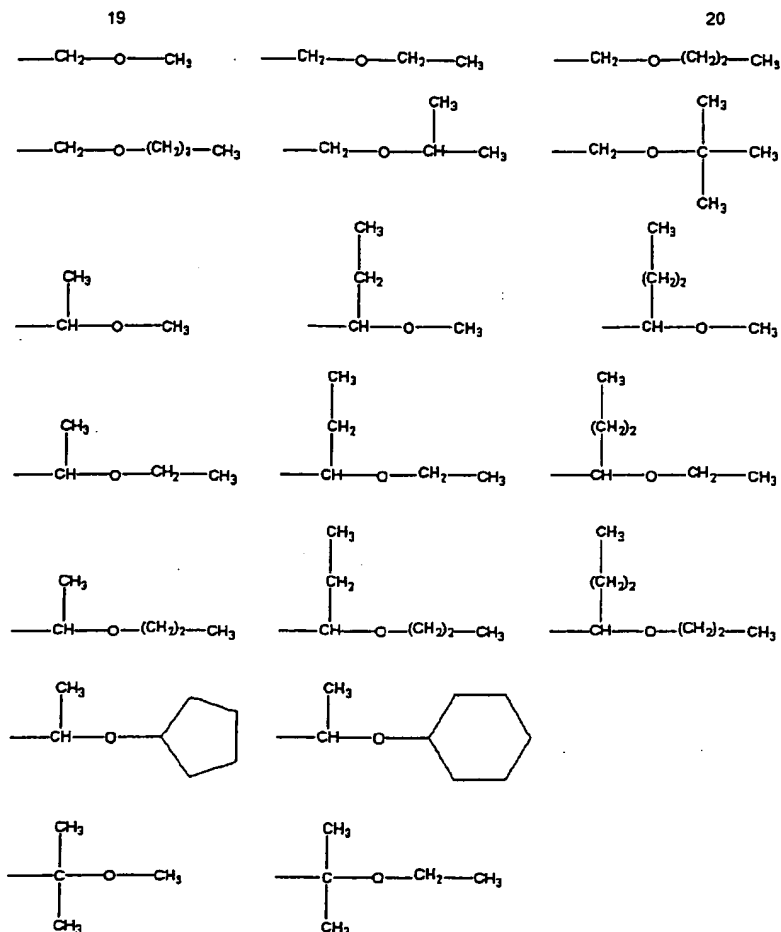
3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。

【0026】 R^{L06} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{L05} と同様のものが例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

【0027】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0028】

【化10】



【0029】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0030】上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テ

トラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

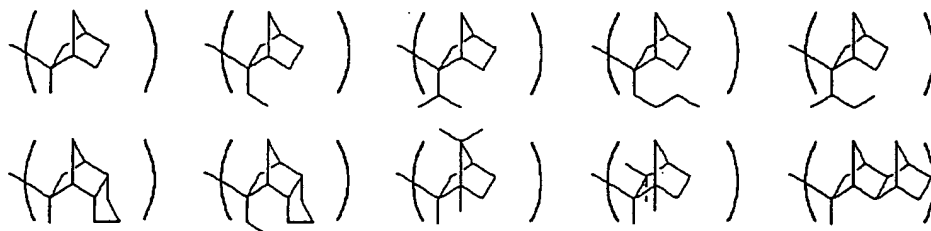
【0031】上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

【0032】上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0033】

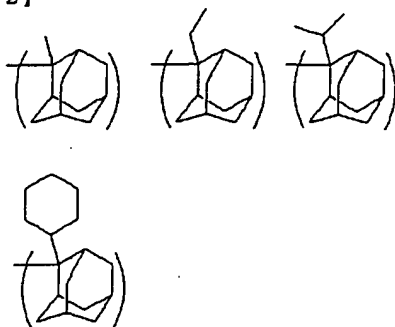
【化11】

21



【0034】上記式(L5)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【化12】



【0035】また、 R^{1015} の酸不安定基の三級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基としては、先に例示したものを挙げるができる。

【0036】なお、本発明のレジスト材料に配合する高分子化合物の重量平均分子量は1,000~500,000、好ましくは3,000~100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

【0037】また、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0038】なお、本発明のレジスト材料は、上記ベース樹脂の種類によって、即ち、ベース樹脂が現像液に不溶又は難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものはポジ型として使用し得、一方、ベース樹脂が現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるものはネガ型として使用し得るが、前者のベース樹脂としては、カルボン酸の水酸基の水素原子が、(L1)~(L5)で示される酸不安定基で置換されているポリマーが挙げられ、後者のベース樹脂としては、架橋点となるカルボン酸あるいはアルコールを含むポリマーが挙げられる。

【0039】本発明のレジスト材料には、式(1)、(2)の酸発生剤以外の酸発生剤を併用して配合することができる。

【0040】例えば、

i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は

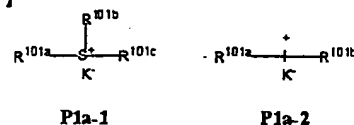
22

(P1b)のオニウム塩、

- ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
 - iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
 - iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
 - v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
 - vi. β -ケトスルホン酸誘導体、
 - vii. ジスルホン誘導体、
 - viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - ix. スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

【0041】

20 【化13】



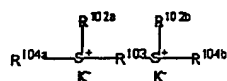
(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。Kは非求核性対向イオンを表す。)

【0042】上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、

2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

[0043]

[化14]



P1b

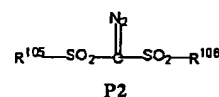
(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

[0044] 上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、

エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

[0045]

[化15]



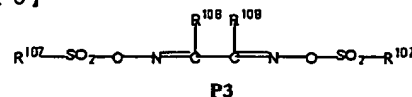
P2

(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

[0046] R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0047]

[化16]



P3

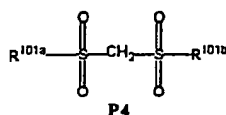
(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。R

R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0048】 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0049】

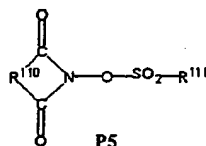
【化17】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0050】

【化18】



(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0051】ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニルー1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニルー1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 R^{101a} ～ R^{101c} と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4

ーペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0052】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0053】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキ

シル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキシシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O- (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (トリフルオロメタンスルホニル) -

α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (tert-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-フルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー-2-フェニルスグシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エス

テル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキスクシンイミド2

1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0054】上記酸発生剤の添加量は、上記式(1)のスルホニウム塩との合計量として、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1~15部、より好ましくは0.5~8部である。0.1部より少ないと低感度となり、15部より多いと透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0055】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0056】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

【0057】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均

分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均80～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0058】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェ

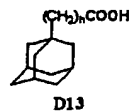
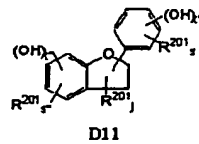
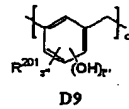
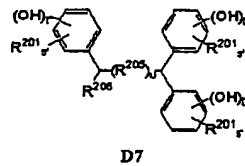
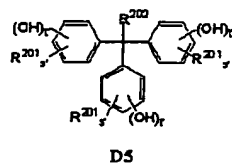
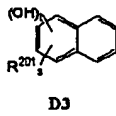
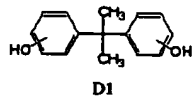
ノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0059】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

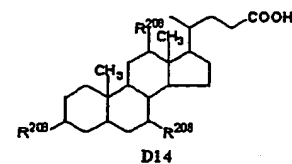
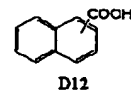
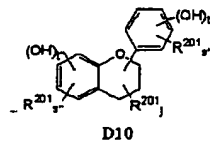
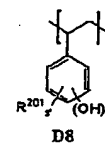
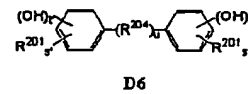
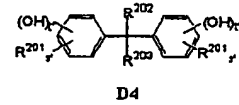
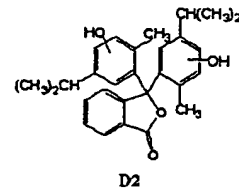
【0060】

【化19】

33



34

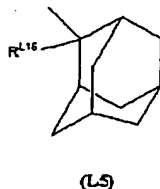
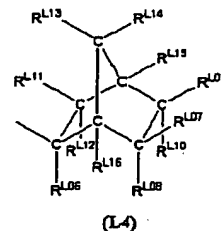
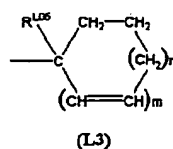
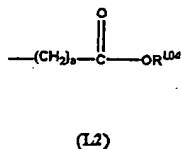
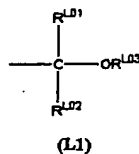


(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_iCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン

基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル

基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0~5の整数である。 u, h は0又は1である。 s, t, s', t', s'', t'' はそれぞれ $s+t=8, s'+t'=5, s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。)

【0061】上記式中 R^{201}, R^{202} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{203} としては、例えば R^{201}, R^{202} と同様なもの、あるいは $-\text{COOH}, -\text{CH}_2\text{COOH}, R^{204}$ としては、例えばエチレン基、フ



ここで、 $R^{L01} \sim R^{L16}, a, m, n$ の定義及び具体例は上記と同様である。

【0064】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0~50部、好ましくは5~50部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターン

の膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0065】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0066】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

エニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{205} としては、例えばメチレン基、あるいは R^{204} と同様なもの、 R^{206} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0062】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、下記一般式(L1)~(L5)で示される基、炭素数4~20の非環状の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0063】

【化20】

【0067】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0068】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ- n -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、

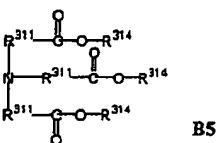
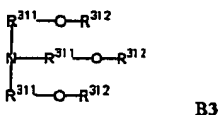
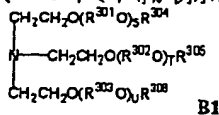
ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプ
 ルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシ
 ルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N
 -ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレ
 ンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミ
 ン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリ
 メチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピル
 アミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルア
 ミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルア
 ミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミ
 ン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、
 トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニル
 アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリ
 セチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチ
 レンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチ
 レンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテ
 ラエチレンペンタミン等が例示される。

【0069】また、混成アミン類としては、例えばジメ
 チルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベン
 ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミ
 ン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類
 の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、
 N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピ
 ルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルア
 ニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エ
 チルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリ
 ン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニ
 トロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジ
 ニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-
 ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）ア
 ミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、
 フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ
 レン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロ
 ール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、
 2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、
 オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサ
 ザール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イ
 ソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダ
 ザール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フ
 ェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン
 誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル
 -1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリ
 ジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチ
 ルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジ
 ン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビ
 リジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビ
 リジン、4-（1-ブチルペンチル）ビリジン、ジメチ
 ルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジ
 ン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリ
 ジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリ

ジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシ
 ビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリ
 ジン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェ
 ニルビリジン、2-（1-エチルプロピル）ビリジン、
 アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダ
 ジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラ
 ゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導
 体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール
 誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘
 導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノ
 リン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン
 誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキ
 サリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテ
 リジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン
 誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 1
 0-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノ
 シン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ
 シル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0070】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物
 としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン
 酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、ア
 ルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、
 ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシ
 ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジ
 ン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシア
 ラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素
 化合物として3-ビリジンスルホン酸、p-トルエン
 スルホン酸ビリジニウム等が例示され、水酸基を有する含
 窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合
 物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキ
 シビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジ
 オール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタ
 ノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールア
 ミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチ
 ルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、
 2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノ
 ール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-
 ブタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリ
 ン、2-（2-ヒドロキシエチル）ビリジン、1-（2
 -ヒドロキシエチル）ピペラジン、1-[2-（2-ヒ
 ドロキシエチル）エチル]ピペラジン、ピペリジンエ
 タノール、1-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、
 1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリジノン、3
 -ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリ
 ジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユ
 ロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、
 1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジ
 ンエタノール、N-（2-ヒドロキシエチル）フタルイ
 ミド、N-（2-ヒドロキシエチル）イソニコチンアミ
 ド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ

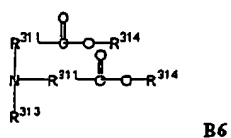
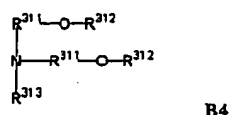
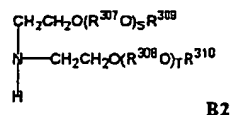
ド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。



更に、下記一般式(B1)～(B6)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0071】

【化21】



(式中、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} はそれぞれ独立して炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレンを示す。 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル又はアミノを示す。 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{306} 、 R^{304} と R^{309} と R^{310} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は上記条件の基から水素原子1個乃至2個を除いた2個乃至3個の基を示す。 S 、 T 、 U はそれぞれ0～20の整数である。但し、 S 、 T 、 $\text{U}=0$ のとき、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} は水素原子を含まない。 R^{311} はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキレンを示す。 R^{312} はそれぞれ独立して $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 又は $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ の部分構造のいずれか1種以上を含む炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルを示す。 R^{313} は水素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルを示す。 R^{314} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルを示し、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 又は $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ の部分構造のいずれか1種以上を含んでもよい。 R^{312} 同士、 R^{312} と R^{313} 、 R^{314} 同士、 R^{313} と R^{314} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には、 R^{312} 、 R^{313} 、 R^{314} は上記条件の基から水素原子1個乃至2個を除いた2個乃至3個の基を示す。)

【0072】ここで、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} のアルキレンとしては、炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～8のものであり、これ

らは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 n -ペンチレン、イソペンチレン、ヘキシレン、ノニレン、デシレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

【0073】 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} のアルキルとしては、炭素数1～20、好ましくは1～8、より好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。 R^{304} と R^{305} 、 R^{304} と R^{306} 、 R^{305} と R^{306} 、 R^{304} と R^{309} と R^{310} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、好ましくは1～8、より好ましくは1～6であり、これらの環には炭素数1～6、好ましくは1～4のアルキルが懸垂していてもよい。

【0074】 S 、 T 、 U はそれぞれ0～20の整数であり、好ましくは1～10、より好ましくは1～8の整数である。

【0075】 R^{311} のアルキレンとしては、炭素数1～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3のものであり、具体的には、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 n -ペンチレン、イソペンチレン等が挙げられる。

【0076】 R^{312} の基としては、具体的には、フォル

ミル、アセチル、ピバロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソ-5-メチルオキソラン-5-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル等が挙げられる。

【0077】R³¹³ のアルキルとしては、炭素数1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁹、R³¹⁰ と同様のものが挙げられる。

【0078】R³¹⁴ のアルキルとしては、炭素数1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁹、R³¹⁰ と同様のものが挙げられる。R³¹⁴ は-O-、-(C=O)-、-(C=O)-O-又は-O-(C=O)-O-の部分構造のいずれか1種以上を含んでもよく、この場合のR³¹⁴ としては、具体的には、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロピラン-2-イル、フォルミル、アセチル、ピバロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソ-5-メチルオキソラン-5-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル等が挙げられる。

【0079】R³¹² 同士、R³¹² とR³¹³、R³¹⁴ 同士、R³¹³ とR³¹⁴ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6であり、これらの環には炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキルが懸垂していてもよい。

【0080】上記式(B1)~(B6)の化合物として具体的には、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチルアミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1,

10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-エチルカルボニルエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス(2-シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシメトキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシカルボニルメトキシ)エチル}アミン等が挙げられる。

【0081】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0082】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物を配合することができる。

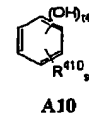
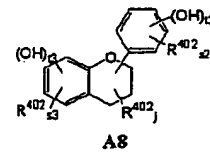
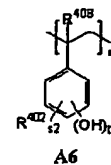
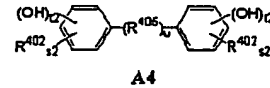
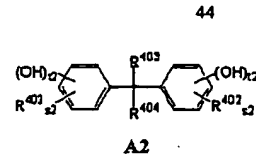
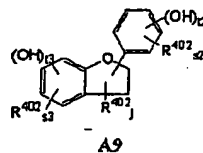
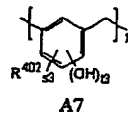
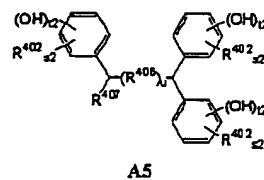
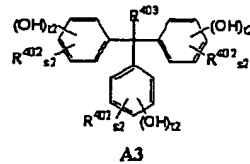
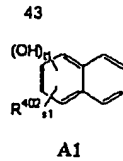
【0083】分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【I群】下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を-R⁴⁰¹-COOH(R⁴⁰¹は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と≡C-COOHで示される基(D)とのモル比率がC/(C+D)=0.1~1.0である化合物。

【II群】下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0084】

【化22】



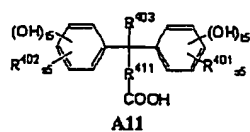
(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$)を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアル

キレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0~5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000~5,000とする数である。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000~10,000とする数である。)

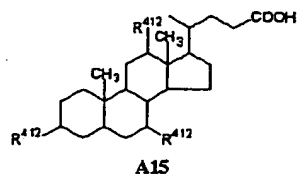
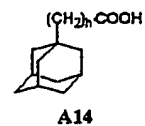
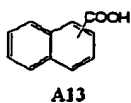
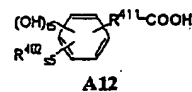
[0085]

[化23]

45



46



(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 h' は0又は1である。)

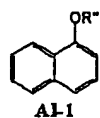
【0086】本成分として、具体的には下記一般式A I

ー1～14及びA I Iー1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

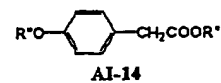
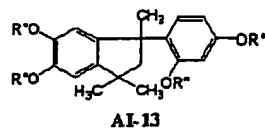
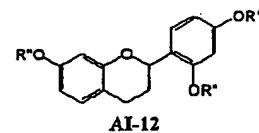
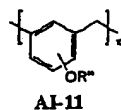
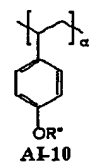
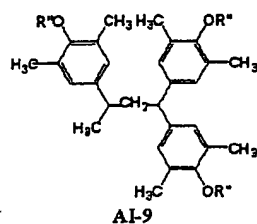
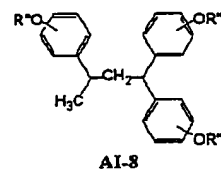
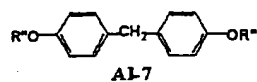
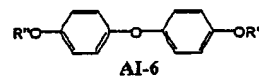
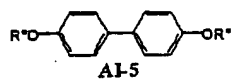
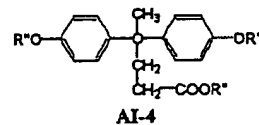
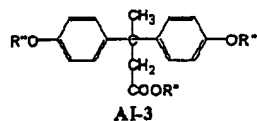
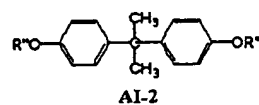
【0087】

【化24】

47



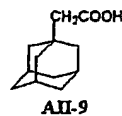
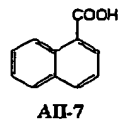
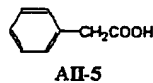
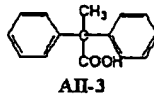
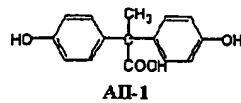
48



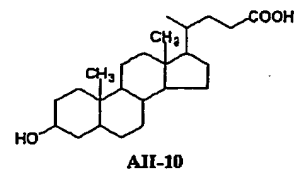
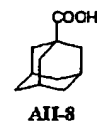
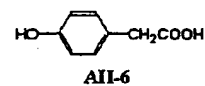
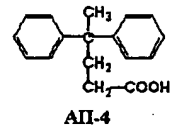
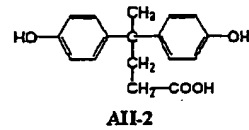
(R' ' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

[0088]
[化25]

49

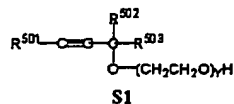


50



【0089】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0090】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ましくは0.1~3部、更に好ましくは0.1~2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

【0094】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール44

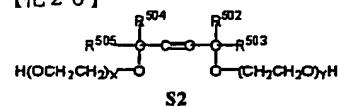
30

【0091】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これによりレジスト溶液中におけるマイクロバブルの発生を抑制させることができる。

【0092】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0093】

【化26】



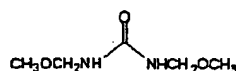
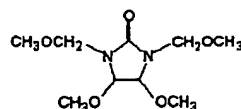
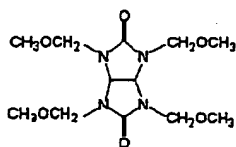
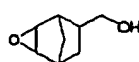
40

0、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0095】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及びマイクロバブル抑制効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

50

【0096】また、本発明のレジスト材料をネガ型として用いる場合に配合される架橋剤としては、下記のようなメラミン系化合物、エポキシ系化合物、ウレア系化合物



20

【0098】架橋剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して、好ましくは5～95部、特に好ましくは15～85部、更に好ましくは20～75部である。5部未満では、十分な架橋反応を起こすことが困難で残膜率の低下、パターンの蛇行、膨潤などを招きやすい。また、95部を超えるとスカムが多く現像性が悪化する傾向にある。

【0099】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0100】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0101】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して

物が挙げられる。

【0097】

【化27】

行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピニング等の手法で膜厚が0.3～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、ArFエキシマレーザーを露光量1～100mJ/cm²程度、好ましくは5～50mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャーバーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0102】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、ArFエキシマレーザー光に感応し、感度、解像性に優れ、また厚膜化が可能のためエッチングにも有利であるために、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0103】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【合成例】

50

酸発生剤の合成

【合成例1】ビス(4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン; PAG5)

500mlの4つ口フラスコにマグネシウム(3.2g)テトラヒドロフラン(80ml)を仕込み、攪拌下4-ブロモベンゾトリフルオリド(22.5g)を40~50℃で約1時間かけて滴下し、30分熟成した後、20℃以下で硫黄(3.9g)を加え、更に室温で1時間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸と氷の混合物に注ぎ、水層をトルエンで抽出し、トルエン層を濃縮し赤褐色液体(26.0g)を得た。500mlの4つ口フラスコに水酸化ナトリウム(4.0g)とエタノール(40g)を仕込んで均一溶液とした後、上記の赤褐色液体(25.0g)を加え、60℃で塩化メチレン(5.4g)を約1時間かけて滴下し、更に70℃で4時間攪拌した。放冷後、水(50g)を加え、水層を塩化メチレンで抽出し、塩化メチレン層を濃縮して淡黄色液体(18.2g)を得た。500mlの4つ口フラスコにこの淡黄色液体(17.2g)、タングステン酸ナトリウム(1.0g)、エタノール(90g)を仕込み、50~60℃で28%過酸化水素水(34.0g)を約1時間かけて滴下し、更に60℃で4時間攪拌した。放冷後、水(50g)を加え、吸引濾過により生成した沈殿を吸引濾過により集め、真空乾燥し白色粉末(16.0g)を得た。50mlの3つ口フラスコにこの白色粉末(4.3g)、4-アセトアミノベンゼンスルホニルアジド(3.6g)、塩化メチレン(25g)を仕込み、氷冷下1,8-ジアザビシクロ-7-ウンデセン(2.3g)と塩化メチレン(25g)の混合物を約20分かけて滴下した。10分後、反応混合物を半飽和の塩化アンモニウム水溶液(100ml)に注ぎ、水層を塩化メチレンで抽出し、塩化メチレン層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥、濾過し、濃縮後ヘキサンを加え、得られた沈殿を吸引濾過により集め、真空中で乾燥し、目的のビス(4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ジアゾ

メタン(1.3g)を得た。そのIRスペクトル及びNMRスペクトルは次の通りであった。

IR (KBr): 2133, 1360, 1356, 1319, 1192, 1155, 1134, 1061, 714 cm^{-1}

^1H NMR (270MHz, CDCl_3): 8.17 (4H, d), 7.88 (4H, d)

【0104】【合成例2】(ビス(3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン; PAG6)

4-ブロモベンゾトリフルオリドの代わりに3-ブロモベンゾトリフルオリドを用いた以外は合成例1と全く同様にして、ビス(3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンを得た。IRスペクトル及びNMRスペクトルは次の通りであった。

IR (KBr): 2137, 2127, 1360, 1331, 1329, 1327, 1153, 1128, 588 cm^{-1}

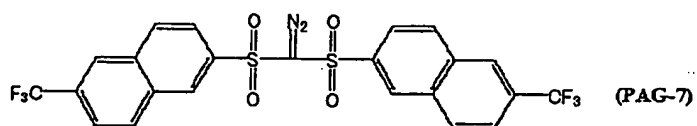
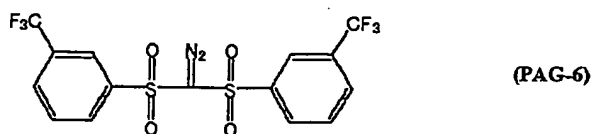
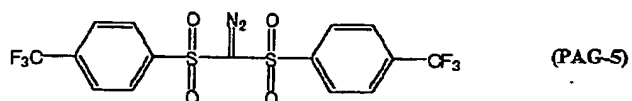
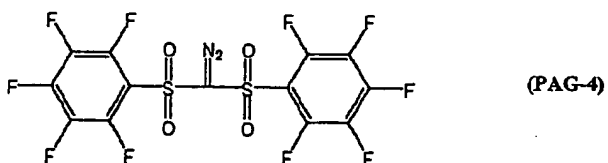
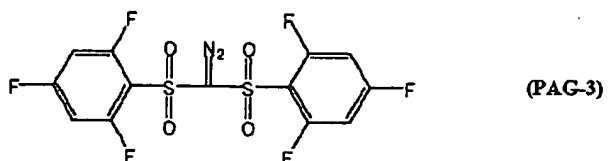
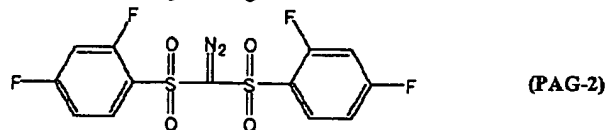
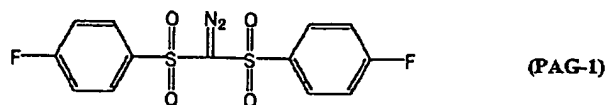
^1H NMR (270MHz, CDCl_3): 8.25 (4H, m), 7.97 (2H, m), 7.78 (2H, m)

【0105】【実施例、比較例】下記式で示されるフッ素化ジアゾメタン化合物(PAG1~7)又はジアゾメタン化合物(PAG8~11)を酸発生剤として、また下記式で示されるポリマー(Polymer1~8)をベース樹脂として使用し、下記式で示される溶解制御剤(DRR1~4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物(ACC1、2)を表に示す組成でFC-430(住友スリーエム(株)製)0.01重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2 μm のテフロン(登録商標)製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0106】

【化28】

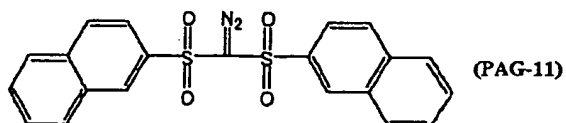
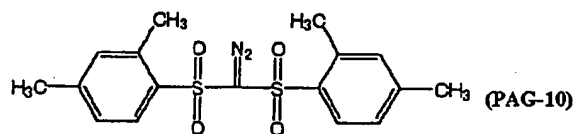
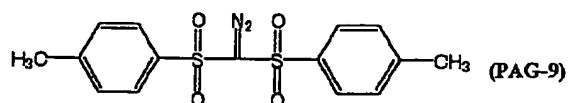
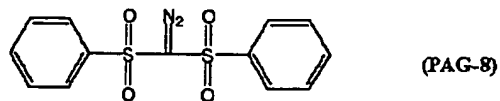
(実施例)



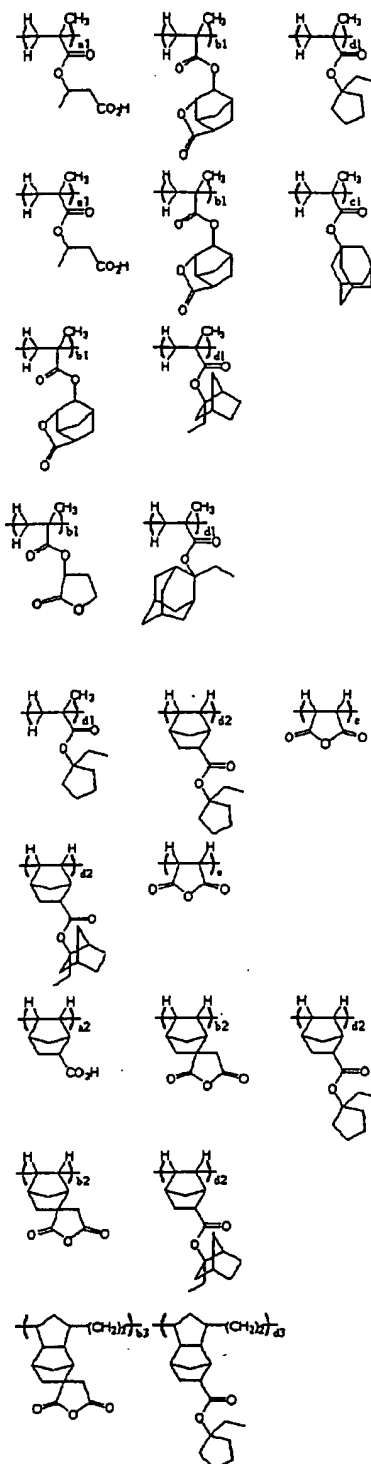
【0107】

【化29】

(比較例)



【0108】



【化30】

(Polymer 1)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,200)

(Polymer 2)
(a1=0.10, b1=0.20, c1=0.30, d1=0.40,
Mw=10,300)

(Polymer 3)
(b1=0.50, d1=0.50, Mw=11,800)

(Polymer 4)
(b1=0.40, d1=0.60, Mw=8,800)

(Polymer 5)
(d1=0.30, d2=0.35, e=0.35, Mw=10,500)

(Polymer 6)
(d2=0.50, e=0.50, Mw=8,300)

(Polymer 7)
(a2=0.10, b2=0.30, d1=0.60, Mw=27,600)

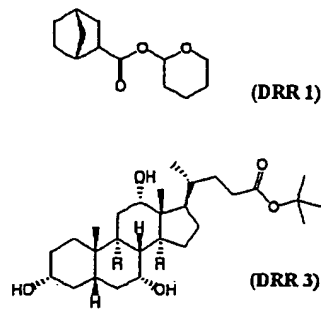
(Polymer 8)
(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

(Polymer 9)
(b3=0.40, d3=0.60, Mw=29,100)

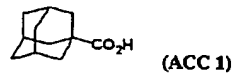
【0109】

【化31】

59



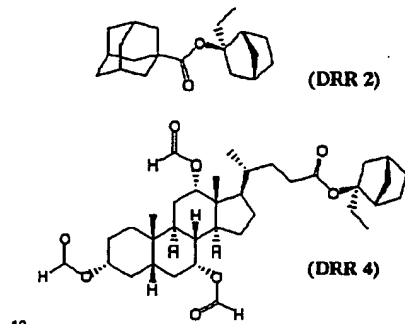
【0110】



【0111】レジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、 $0.4\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて 110°C で90秒間ベークした。これをArFエキシマレーザ露光装置（リソテックジャパン製）及びArFエキシマレーザマイクロステッパー（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、 110°C で90秒間ベーク（PEB）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行った。

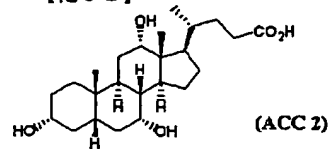
【0112】レジストの評価は以下の項目について行った。まず、感度（ E_{th} 、 mJ/cm^2 ）を求めた。次に、 $0.2\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（ E_{op} 、 mJ/cm^2 ）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（ μm ）を評価レジストの解像度とした。日立製作所製測長SEM（S-9200）を用いて $0.20\mu\text{mL}/\text{S}$ のラインにおけるラインエッジラフネスを測定した。パターンの断面形状は、ウエハーを割断し、走査型電子顕微鏡：日立製作所製S-4200を用いて観察した。なお、感度の評価はArFエキシマレ

60



10

【化32】



ーザ露光装置を用いて全てのレジストについて行い、解像性の評価はArFエキシマレーザマイクロステッパーを用いて一部のレジストについて行った。

【0113】各レジストの組成及び評価結果を表1～3に示す。なお、表1～3において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

CyHO：シクロヘキサノン

PG/EL：PGMEA70%と乳酸エチル30%の混合溶剤

TBA：トリブチルアミン

TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

TMEMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

TAEA：トリス2, 2', 2''-(アセトキシ)エチルアミン

【0114】

【表1】

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	形状
1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.5	0.15	矩形
2	Polymer 1 (80)	PAG 2 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.2	-	-
3	Polymer 1 (80)	PAG 3 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.6	0.15	矩形
4	Polymer 1 (80)	PAG 4 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	4.8	-	-
5	Polymer 1 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	3.5	0.15	矩形
6	Polymer 1 (80)	PAG 6 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.0	-	-
7	Polymer 1 (80)	PAG 7 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	5.2	0.15	矩形
8	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.6	0.15	矩形
9	Polymer 2 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-
10	Polymer 3 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.3	0.15	矩形
11	Polymer 4 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-
12	Polymer 5 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	5.2	0.15	矩形
13	Polymer 6 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-
14	Polymer 7 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.6	0.15	矩形
15	Polymer 8 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-
16	Polymer 9 (80)	PAG 5 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-
17	Polymer 6 (80)	PAG 6 (1)		TBA (0.10)	CyHO (560)	5.5	-	-
18	Polymer 6 (80)	PAG 6 (1)		TEA (0.10)	CyHO (560)	5.8	0.15	矩形
19	Polymer 6 (80)	PAG 6 (1)		TMMEA (0.10)	CyHO (560)	4.8	0.15	矩形
20	Polymer 6 (80)	PAG 6 (1)		TMMEA (0.10)	CyHO (560)	4.0	0.15	矩形
21	Polymer 6 (80)	PAG 6 (1)		TAEA (0.10)	CyHO (560)	4.4	0.14	矩形

【0115】

【表2】

実施例	樹脂 (重量部)	感免生剤 (重量部)	溶解剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	形状
22	Polymer 6 (64)	PAG 5 (1)	DRR 1 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	5.0	-	-
23	Polymer 6 (64)	PAG 5 (1)	DRR 2 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-
24	Polymer 6 (64)	PAG 5 (1)	DRR 3 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.6	-	-
25	Polymer 6 (64)	PAG 5 (1)	DRR 4 (16)	TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-
26	Polymer 7 (80)	PAG 5 (1)		TEA (0.10)	CyHO (560)	4.9	-	-
27	Polymer 7 (64)	PAG 5 (1)	DRR 1 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	4.4	-	-
28	Polymer 7 (64)	PAG 5 (1)	DRR 2 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.5	-	-
29	Polymer 7 (64)	PAG 5 (1)	DRR 3 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.9	-	-
30	Polymer 7 (64)	PAG 5 (1)	DRR 4 (16)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.8	-	-
31	Polymer 4 (80)	PAG 5 (1)		TEA (0.10)	CyHO (560)	3.8	-	-
32	Polymer 4 (80)	PAG 5 (1)	ACC 1 (2)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.2	-	-
33	Polymer 4 (80)	PAG 5 (1)	ACC 2 (2)	TEA (0.10)	CyHO (560)	3.0	-	-
34	Polymer 8 (80)	PAG 5 (1)		TEA (0.10)	PGMEA (480)	5.3	-	-
35	Polymer 8 (80)	PAG 5 (1)	ACC 1 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	5.0	-	-
36	Polymer 8 (80)	PAG 5 (1)	ACC 2 (2)	TEA (0.10)	PGMEA (480)	4.9	-	-
37	Polymer 3 (40) Polymer 5 (40)	PAG 5 (1)		TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.8	-	-
38	Polymer 3 (40) Polymer 5 (40)	PAG 6 (1)		TEA (0.10)	PG/EL (480)	4.9	-	-
39	Polymer 5 (40) Polymer 7 (40)	PAG 5 (1)		TEA (0.10)	CyHO (560)	4.8	-	-
40	Polymer 5 (40) Polymer 7 (40)	PAG 6 (1)		TEA (0.10)	CyHO (560)	3.2	-	-

【0116】

40 【表3】

比較例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	厚さ (μm)	解像度 (μm)	形状
1	Polymer 1 (80)	PAG 8 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.1	0.18	テーバー
2	Polymer 1 (80)	PAG 9 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.9	-	-
3	Polymer 1 (80)	PAG 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.0	0.18	テーバー
4	Polymer 1 (80)	PAG 11 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.4	-	-
5	Polymer 2 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.1	0.18	テーバー
6	Polymer 3 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.9	-	-
7	Polymer 4 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.0	0.18	テーバー
8	Polymer 5 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.4	-	-
9	Polymer 6 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.3	-	-
10	Polymer 7 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	10.0	-	-
11	Polymer 8 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	10.3	-	-
12	Polymer 9 (80)	PAQ 10 (1)		TBA (0.10)	PGMEA (480)	9.3	-	-

【0117】表1～3の結果より、本発明のレジスト材料が従来品に比べ高透明、高感度及び高解像性であることが確認された。

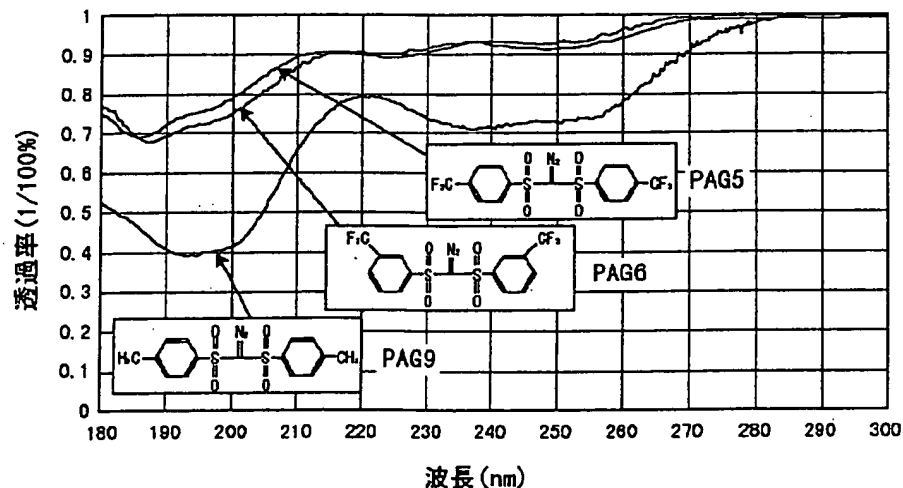
【0118】【実験例】上記 PAG 5、6 及び比較として PAG 9 を用い、その透過率を評価した。即ち、酸発生剤 PAG 5、6、比較として PAG 9 をそれぞれ 2 重量部、ポリメチルメタクリレート 98 重量部をシクロヘキサノン 600 重量部に溶解させた。また、酸発生剤を
30 含まないポリメチルメタクリレートのシクロヘキサノン溶液も同様に用意した。それぞれの溶液を 0.2 μm の

テフロン製フィルターで濾過し、石英基板上にスピンコーティングし、100℃で90秒間ベークして0.5 μm の厚さに塗布した。次いで酸発生剤を含まない方の基板をリファレンス側に置き、酸発生剤を含む膜の透過率を測定した。結果を図1に示す。これより、本発明の酸発生剤は250 nm 以下、特に200 nm の波長領域における高透明性が確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る酸発生剤と比較酸発生剤の透過率を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 8 F 232/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 K 3/00

G 0 3 F 7/038

7/039

H 0 1 L 21/027

// C 0 7 C 381/14

6 0 1

6 0 1

F I

C 0 8 F 232/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 K 3/00

G 0 3 F 7/038

7/039

C 0 7 C 381/14

H 0 1 L 21/30

テマコード (参考)

K

6 0 1

6 0 1

5 0 2 R

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 大澤 洋一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC03 AD01

AD03 BE00 BE07 BE10 BF02

BF11 BG00 CB43 CC03 CC20

FA17

4H006 AA03 AB80 AB81 TA02 TB04

TB74 TC11 TC31

4J002 BG011 BH021 BK001 CE001

EV216 FD206 GP03 HA05

4J100 AK32P AL08P AL08Q AL08R

AL08S AR11Q AR11R BA11P

BA11Q BA16Q BA16R BA20Q

BC03P BC03Q BC03R BC07Q

BC07S BC53P BC53Q BC55Q

CA04 CA05 CA06 DA01 JA38